

007581408

WPI Acc No: 1988-215340/198831

XRAM Acc No: C88-096055

XRPX Acc No: N88-164041

Sensitive compsn. for lithographic printing plate - contg. cpd. which generates acid on irradiation, cpd. with bond decomposable by acid and amine cpd.

Patent Assignee: KONICA KK (KONS ); MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63149640	A	19880622	JP 86297307	A	19861212	198831 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86297307 A 19861212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63149640	A		9		

Abstract (Basic): JP 63149640 A

A sensitive compsn. has (A) a cpd. which is capable of generating acid due to irradiation, (B) a cpd. which has at least one bond that can be decomposed by that acid, and (C) an amine cpd. which is capable of compensating for that acid and is not decomposed on irradiation. A lithographic printing plate has a sensitive layer which is composed of the above sensitive compsn. on a supporting body.

(C) typically includes methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylenediamine, urea and pyridine. It accounts for 0.1 - 10 wt.% of the total solid content of the sensitive compsn..

USE/ADVANTAGE - After exposure, the compsn. shows extremely high stability. It has high reproductivity of small meshes. After extended storage, it maintains high sensitivity.

0/0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-149640

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月22日

G 03 C 1/72  
1/00

3 2 1  
3 1 1

7267-2H  
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物および感光性平版印刷版

⑯ 特 願 昭61-297307

⑰ 出 願 昭61(1986)12月12日

⑱ 発 明 者	中 井	英 之	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	松 原	真 一	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑳ 発 明 者	浦 野	年 由	神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
㉑ 発 明 者	邑 上	幸 子	神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
㉒ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉓ 出 願 人	三菱化成工業株式会社		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉔ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫		

明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物および感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

(1) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、該酸により分解し得る結合を少なくとも1つ有する化合物、および該酸を捕捉し得るかつ活性光線の照射により分解しないアミン化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 支持体上に、感光性組成物から形成される感光性膜を有する感光性平版印刷版において、前記感光性組成物は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、該酸により分解し得る結合を少なくとも1つ有する化合物、および該酸を捕捉し得るかつ活性光線の照射により分解しないアミン化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感光性平版印刷版および該印刷版に用いられる感光性組成物に関する。

〔発明の背景〕

ボツ型感光性組成物としては、活性光線の照射により酸を生成する第1の反応と、生成した酸による第2反応、すなわち酸分解反応とにより、露光部が現像液に可溶化するという原理を利用したものが種々知られている。第2の反応に用いられる酸分解化合物としては、特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-133429号、同55-12995号、同55-126238号、同58-17345号等の明細書中に記載されているC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同60-121446号等の明細書中に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、その他特開昭60-3625号、同60-10247号等の明細書中に記載されている化合物などが挙げられる。

これらの感光性組成物はいずれも、露光後直ちに現像した場合と、露光後しばらくしてから現像した場合とで感度が異なる、すなわち露光後の感度の安定性が低かった。露光後の感度の安定性を

向上させるため、光照射によりラジカル禁止種を発生する化合物を添加する技術が特開昭 61-1879 45号公報に開示されているが、感度の安定性は未だ充分とはいえず、更に改良が望まれていた。

#### 【発明の目的】

従って、本発明の目的は、露光後の感度の安定性が高く、小点（小さい網点）の再現性、調子再現性が優れた感光性平版印刷版、およびそれに用いられる感光性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、感光性平版印刷版を長期生保存した後にも、感度を安定化する効果が減少しない感光性平版印刷版、およびそれに用いられる感光性組成物を提供することにある。

#### 【発明の構成】

本発明の目的は、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、該酸により分解し得る結合を少なくとも1つ有する化合物、および該酸を捕捉し得るかつ活性光線の照射により分解しないアミン化合物を含有する感光性組成物、さらに、支持体上に上記感光性組成物から形成される感光性層を

有する感光性平版印刷版により達成された。

#### 【発明の具 的構成】

活性光線の照射により酸を発生する化合物（以下、本発明の酸発生化合物という。）について説明する。

本発明の酸発生化合物としては、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、及びヨードニウムの $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノーンジアゾスルホニルクロリド、及び有機金属／有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の時に酸を形成又は分解する活性光線感受性成分であり、本発明の酸発生化合物として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物で、本発明の酸発生化合物として使用することができる。

前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例は米国特許明細書第 3,515,552号、同第 3,538,489号及び同第 3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第 2,243,621号に記載されているものが挙げられ、又、例えば西ドイツ国特許公開公報第 2,610,642号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。

また更に特開昭54-74728号公報、特開昭55-24113号公報、特開昭55-77742号公報、特開昭 60-3626号公報、特開昭 60-138538号公報に記載の2-ハロメチル-1,3,4-オキサジアゾール系化合物など具体的には、2-トリクロロメチル-5-[β(2-ベンゾフリル)ビニル]1,3,4-オキサジアゾールを使用することができる。

本発明の酸発生化合物の具体例としては、特開昭56-17345号公報に記載のものを挙げることができる。

また、特開昭50-38209号公報に記載されている0-ナフトキノンジアゾド-4-スルホン酸ハロゲンイドも用いることができる。

本発明の酸発生化合物は、その化学的性質及び本発明の感光性組成物の組成あるいは物性によって広範囲に及ぼることができるが、本発明の感光性組成物の固形分の全重量に対して約0.1〜約20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2〜10重量%の範囲である。

本発明の酸発生化合物が発生する酸により分解し得る結合を、少なくとも1つ有する化合物（以下、本発明の酸分解化合物という。）について説明する。

本発明の酸分解化合物としては、具体的には、特開昭48-89003号、同 51-120714号、同 53-133428号、同 55-12995号、同 55-126236号、同 56-17345号の明細書中に記載されているC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同 60-121446号の明細書中に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、特開昭 60-3625号、同 60-10247号の明細書中に記載されているその他の酸分解化合物。さらにまた特開昭61-18687号の明細書中に記載されているSi-N結合を有する化合物、

特願昭51-94603号の明細書中に記載されている炭酸エステル、特願昭 60-251744号の明細書中に記載されているオルト炭酸エステル、特願昭 61-125473号の明細書中に記載されているオルトチタン酸エステル、特願昭 61-125474号の明細書中に記載されているオルトケイ酸エステル、特願昭 61-155481号の明細書中に記載されているアセタールおよびケタール、特願昭61-87769号の明細書中に記載されているC-S結合を有する化合物などを挙げることができる。

これらの酸分解化合物のうち、本発明においては、特開昭48-89003号、同 51-120714号、同 53-133429号、同55-12995号、同 55-126236号、同56-17345号および特願昭 60-251744号および同 61-155481号の各明細書中に記載されている化合物が好ましく、特開昭 53-133429号、同56-17345号、特願昭 60-251744号、同 61-155481号に記載されている化合物が更に好ましい。

また本発明の酸分解化合物の具体的例示化合物および合成方法については、前記各明細書中に記

載されている。

本発明の酸分解化合物の含有量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対し、5～70重量%が好ましく、特に好ましくは10～50重量%である。

又、本発明の酸分解化合物は単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

以下に、本発明の酸分解化合物の合成例を示す。

#### <合成例1>

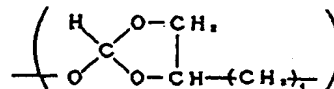
1. 1-ジメトキシシクロヘキサン（東京化成工業調製）72.1g（0.5モル）、トリエチレングリコール（関東化学調製）75.1g（0.5モル）及びp-トルエンスルホン酸80mgを攪拌しながら100℃で1時間反応させ、その後150℃まで徐々に温度を上げ、更に150℃で4時間反応させた。

反応により生成するメタノールはこの間に留去した。冷却後テトラヒドロフラン 500ml及び無水炭酸カリウム 2.5gを加えて攪拌し濾過した。濾液から溶媒を減圧留去し、更に150℃、高真空下で低沸点成分を留去し、粘潤な油状生成物D-1

#### <合成例3>

オルトギ酸メチル53.1g及び1,2,6-ヘキサントリオール55.8gを合成例1と同様に反応させて下記構造単位を有するポリマーオルトカルボン酸エステルD-3を得た。

D-3:



$M_w = 1700, M_w/M_n = 2.1$

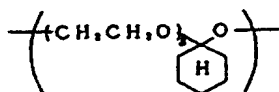
#### <合成例4>

チオグリセロール10.9g（0.1モル）、オルトギ酸メチル10.8g（0.1モル）及び酸触媒としてのp-トルエンスルホン酸 0.16g（0.001モル）を5時間攪拌しながら徐々に加熱し、副生するメタノールを留去しながら130℃まで昇温した。留去されたメタノール量は8.6gであった。

その後、冷却して反応を停止し、無水炭酸カリウム 1.1gを加え、濾過して無色透明の粘潤な液体を得た。

を得た。

D-1:

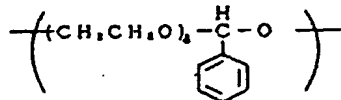


$M_w = 980, M_w/M_n = 2.3$

#### <合成例2>

ベンズアルデヒド（関東化学調製）53.1g（0.5モル）、トリエチレングリコール75.1g（0.5モル）のベンゼン 500ml溶液に硫酸 2.5gを加え、濃度下で20時間反応させた。反応により生成する反応水を共沸混合物として分離した。反応終了後無水炭酸カリウム 2.5gを加えて室温で2時間攪拌し、その後濾過した。濾液からベンゼンを減圧留去し、更に約150℃、高真空下で低沸点成分を留去し、粘潤な油状生成物D-2を得た。

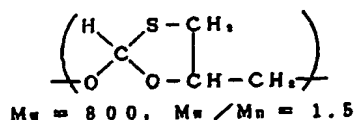
D-2:



$M_w = 810, M_w/M_n = 1.6$

次いで、この液体を真空（約 $1\text{ mmHg}$ ）下、約 $80^\circ\text{C}$ で10時間乾燥して、下記構造単位を有するオルトチオギ酸エステルD-4を約16g得た。

D - 4 :



**< 合成例 5 >**

〇ーキシリレングリコール 34.5g、テトラエチ  
 レングリコール 48.6g、ビリジン 87g、酢酸エ  
 チル 600g の混合物に、クロロシメチルシラン  
 64.5g の酢酸エチル 150g 溶液を室温下、攪拌し  
 ながら滴下した後、50℃で3時間攪拌を続けた。  
 生成したビリジン塩酸塩を濾別し 5% NaHCO<sub>3</sub>  
 水溶液ついで飽和食塩水で洗浄した。溶液を無水  
 硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去し、  
 生成物のシリルエーテルポリマー D-5 を得た。

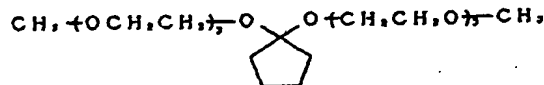
白

**< 合成例 7 >**

1. 1-ジメトキシシクロペンタン 13.0g  
(0.5モル)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 184.2g (1.0モル)及びドールエン  
スルホン酸 80 mgを攪拌しながら 100℃で1時  
間反応させ、その後 150℃まで徐々に温度を上げ、  
更に 150℃で4時間反応させた。

反応により生成するメタノールはこの間に留去した。冷却後テトラヒドロフラン 500cc 及び無水炭酸カリウム 2.5g を加えて攪拌し濾過した。濾液から溶媒を減圧留去し、更に 150℃、高真空下で低沸点成分を留去し、粘稠な油状生成物 D-7 を得た。

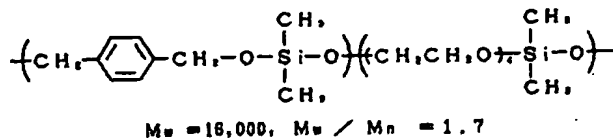
D - 7 :



**< 合成例 8 >**

1. 1-ジメトキシシクロヘキサン及びフェニルセロソルブを合成例1と同様に反応させ粘固な

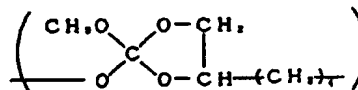
**D - 8 :**


$$M_w = 16,000, \quad M_w / M_n = 1.7$$

**< 合成例 6 >**

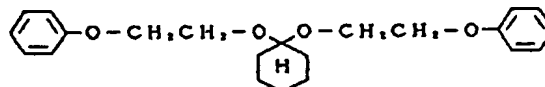
オルト炭酸メチル 68.1g、1、2、6-ヘキサントリオール 89g 及びポートルエンシルホン酸 0.1g を攪拌しながら 90℃ まで徐々に加熱する。90℃ で 3 時間攪拌した後、更に徐々に加熱し、3 時間かけて 150℃ まで昇温する。この間に反応により生成するメタノールを留去する。冷却後反応生成物に、テトラヒドロフラン 500ml を加え、更に無水炭酸カリウム 3g を加えて攪拌し、その後濾過した。濾液から溶媒を減圧留去し、下記構造単位を有するポリマー-オルト炭酸エステル D-6 を得た。

**D - 6 :**


$$M_w = 48,000, M_w / M_n = 3.3$$

抽拔生成物 D-8 を得た。

**D - 8 :**



酸を捕捉し得るかつ活性光線の照射により分解しないアミン化合物（以下本発明のアミン化合物という。）について説明する。

本発明のアミン化合物とは、本発明の酸発生化合物から発生した酸を捕捉し得る性質を有するものであり、波長が500nm以上の光を吸収しないアミン化合物である。具体的にはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テ

トラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、*o*-クロルアニリン、*m*-クロルアニリン、*p*-クロルアニリン、*o*-ブロムアニリン、*m*-ブロムアニリン、*p*-ブロムアニリン、*o*-ニトロアニリン、*m*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ベンジジン、*p*-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン、ピペラジン、尿素などが挙げられる。

本発明のアミン化合物の添加量は本発明の酸発生化合物の量に対して当量の1/100~10倍、好ましくは当量の1/20~当量であり、本発明

の感光性組成物の固形分の全重量に対して0.1重量%~10重量%が適当である。

本発明においては、前記本発明の酸発生化合物、本発明の酸分解化合物、本発明のラジカル捕捉剤の他に、さらに高分子量結合剤を用いることができる。高分子量結合剤としては、例えばノボラック樹脂やヒドロキシステレン単位を有する重合体や一般式〔I〕で表わされる構造単位を有する重合体などを挙げることができる。

該ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合重合体樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているような、*p*-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合重合体樹脂等が挙げられる。

ヒドロキシステレン単位を有する重合体としては、例えば特公昭52-41050号公報に記載されているポリヒドロキシステレンやヒドロキシステレン

共重合体などを挙げることができる。

一般式〔I〕で表わされる構造単位を有する重合体とは、該構造単位のみを繰り返して構造を有する単独重合体、あるいは該構造単位と他のビニル系単位の不飽和二重結合を開裂せしめた構造で示される構造単位1種以上とを組み合わせた共重合体である。

一般式〔I〕



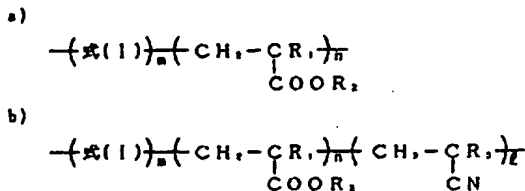
一般式〔I〕において、 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ、水素原子、メチル基やエチル基等のアルキル基またはカルボン酸基を表わし、好ましくは水素原子である。 $R_3$  は、水素原子、塩素原子や臭素原子等のハロゲン原子またはメチル基、エチル基等のアルキル基を表わし、好ましくは水素原子またはメチル基である。 $R_4$  は水素原子、メチル基やエチル基等のアルキル基、フェニル基またはナフチル基を表わす。

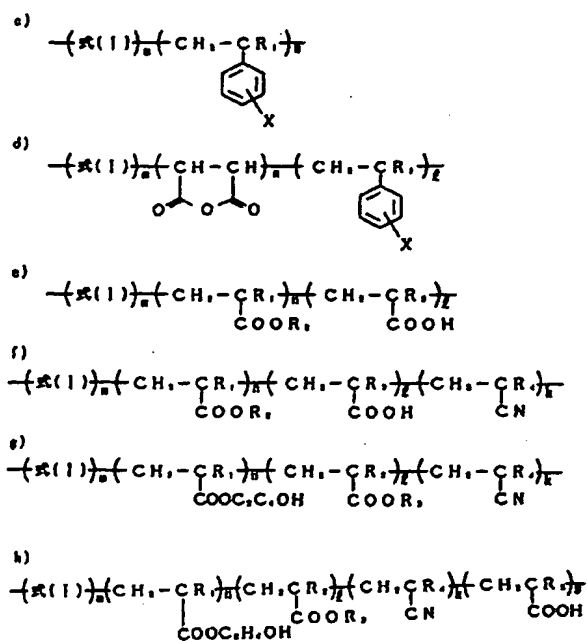
Yは置換基を有するものも含むフェニレン基ま

たはナフチレン基を表わし、置換基としてはメチル基やエチル基等のアルキル基、塩素原子や臭素原子等のハロゲン原子、カルボン酸基、メトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、スルホン酸基、シアノ基、ニトロ基、アシル基等が挙げられるが、好ましくは置換基を有しないか、あるいはメチル基で置換されているものである。

Xは窒素原子と芳香族炭素原子とを連結する2価の有機基で、 $n$  は0~5の整数を表わし、好ましくは $n$  が0のときである。

一般式〔I〕で表わされる構造単位を有する重合体は、さらに具体的に、例えば a) ~ h) で表わすことができる。





基で置換されたフェノール類とアルデヒドとの縮合物、具体的には 1-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂などを添加することができる。又、親油性の置換フェノールホルムアルデヒド樹脂と 0-キノンジアゾのスルホン酸クロライドを結合させて得られる感光性樹脂を添加することもできる。これらの感脂化剤は本発明の感光性組成物の 0.1~5 重量%含まれることが好ましい。

本発明の感光性組成物においては、前記各成分を溶解する下記の溶媒に溶解させて、これらを適当な支持体の表面に塗布乾燥させることにより、感光性層を設けて、本発明の感光性組成物による感光性平版印刷版（以下、本発明の感光性平版印刷版という。）を形成することができる。

本発明の感光性組成物の各成分を溶解する際に使用し得る溶媒としては、メチルセロソルフ、メチルセロソルフアセテート、エチルセロソルフ、エチルセロソルフアセテート等のセロソルフ類、1, 2-プロパンジオールモノメチルエーテル又はそのアセテート、1, 2-プロパンジオールモ

n) ~ h) において、 $R_1 \sim R_5$  はそれぞれ水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を被わし、 $X$  はアルキル基またはハロゲン原子を被わす。また  $n$ 、 $m$ 、 $l$ 、 $k$  および  $h$  はそれぞれの構造単位のもル%を表わす。

またノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン単位を有する重合体、一般式 [I] で表わされる構造単位を有する重合体を併用することもできる。

本発明の感光性組成物には、必要に応じて更に染料、顔料等の色素、可塑剤などを添加することができ、またさらに、使用目的に応じて必要であれば、増感剤（前記本発明の酸発生化合物の酸発生効率を増大させる化合物）などを添加することもできる。

更に、本発明の感光性組成物には、該感光性組成物の感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。

前記親油性の樹脂（以下、感脂化剤という。）としては、例えば、特開昭 50-125806号公報に記載されているような、炭素数 3~15 のアルキル

ノエチルエーテル又はそのアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

又、特開昭 60-208750号公報に記載の方法、すなわち感光性組成物を有機溶剤に溶解し、該有機溶剤溶液を水中で乳化分散後、有機溶剤を實質的に除去し、感光性塗布液を製造する方法も使用できる。

塗布方法は、従来公知の方法を用いることができる。

本発明の感光性組成物を用いた感光性層を設ける支持体は、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのは親水化処理したアルミニウム板である。本発明の感光性平版印

銅版の支持体として砂目立て処理、陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

本発明において、活性光線とは、本発明の感光性組成物の感光性化合物が感光形成するに十分な光線であればいずれの光線でもよく、上記の活性光線を得ることのできる露光手段としては、従来慣用の露光焼付装置を用いることができ、例えば、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の光源により露光する装置、あるいはレーザービームにより走査露光する装置等が適宜用いられてよい。露光量は  $0.1 \text{ mJ} \sim 2000 \text{ mJ}$  の範囲で適宜選ぶことができる。

本発明の感光性平版印刷版は、前記した露光焼付装置を用いて露光焼付し、次いで現像液にて現像され、未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジポジ型レリーフ像ができる。

本発明の感光性平版印刷版の現像には水系アル

カリ現像液を好適に用いることができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。

#### 【発明の効果】

本発明により、露光後の感度の安定性が高く、小点の再現性、調子再現性に優れ、かつ感光性平版印刷版を長期生保存した後にも感度を安定化する効果が減少しない感光性平版印刷版、およびそれに用いられる感光性組成物が得られた。

#### 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示すが、本発明の態様はこれらに限定されない。

#### 【感光性平版印刷版試料の作成】

厚さ  $0.24 \text{ mm}$  のアルミニウム板（材質 1050、調質 H16）を 5% 苛性ソーダ水溶液中で  $60^\circ\text{C}$  で 1 分間脱脂処理を行った後、 $0.5 \text{ mol/l}$  の塩酸水溶液中で温度： $25^\circ\text{C}$ 、電流密度： $60 \text{ A/}$

$\text{dm}^2$ 、処理時間：30 秒間の条件で電解エッチング処理を行った。次いで、5% 苛性ソーダ水溶液中で  $60^\circ\text{C}$ 、10 秒間のデスマット処理を施した後、20% 硫酸溶液中で温度： $20^\circ\text{C}$ 、電流密度： $3 \text{ A/}$   $\text{dm}^2$ 、処理時間：1 分間の条件で陽極酸化処理を行った。更に又、 $30^\circ\text{C}$  の熱水で 20 秒間、熱水封孔処理を行い、平版印刷版材料用支持体のアルミニウム板を作製した。

次にこのアルミニウム板に下記組成の感光性組成物塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、 $90^\circ\text{C}$  で 4 分間乾燥し、ポジ型感光性平版印刷版試料を得た。

#### 実施例 1

##### 感光液 (I)

- ・酸分解化合物 2.14g
- ・ノボラック樹脂

フェノールと  $\alpha$ -クレゾールと  $\beta$ -クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂（フェノール、 $\alpha$ -クレゾール及び  $\beta$ -クレゾールの各々のモル比が 2.0：4.8：3.2、

$M_w = 10,000$ 、 $M_w / M_n = 6.7$ )  $5.74 \text{ g}$

- ・2-トリクロロメチル-5-〔 $\beta$ -(2-ペンソフリル)ビニル〕1,
- 3,4-オキサジアゾール

(特開昭 60-138539号公報に記載の

例示化合物 (1)) 0.27 g

- ・本発明のアミン化合物 表 1 記載量
- ・メチルセロソルブ 100mg

かくして得られた感光性平版印刷版材料上に感度測定用ステップタブレット（イーストマン・コダック社製 N0.2、濃度差 0.15 ずつで 21 段階のグレースケール）を密着して、4 KW メタルハライドランプ（岩崎電気社製アイドルフィン 2000）を光源として 70 cm の距離から 30 秒間露光した。

次に、露光後 1 分および 60 分経過した試料についてそれぞれ SDP-1（小西六写真工業製）を水で 8 倍に希釈した現像液で  $25^\circ\text{C}$  にて 40 秒間現像し、SPO-1（小西六写真工業製）でインキ盛りを行なった。その後クリア感度を評価した。結果を表 1 に示す。



更に生保存性を調べるために、温度55で、湿度10%、3日間の強制劣化条件で劣化させた感光性平版印刷版についても同様にクリア膜度を評価した。結果を表1に示す。



表 1

試料番号	アミン化合物	アミン化合物の添加量	露光後1分及び60分経時によるクリア膜減差	強制劣化試験 露光後1分及び60分経時によるクリア膜減差
実施例 1	D-1	4-ジメチルアミノピリジン	0.01 g	0.5
実施例 2	D-1	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	0.5
実施例 3	D-1	4-ジメチルアミノピリジン	0.05 g	0
実施例 4	D-1	4-ジメチルアミノピリジン	0.10 g	0
実施例 5	D-1	p-フェニレンジアミン	0.025 g	0
実施例 6	D-1	p-アミノ安息香酸	0.05 g	0
実施例 7	D-2	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	0
実施例 8	D-3	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	0.5
実施例 9	D-4	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	1.0
実施例 10	D-5	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	1.0
実施例 11	D-6	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	0.5
実施例 12	D-8	4-ジメチルアミノピリジン	0.025 g	0
比較例 1	D-1	—	—	1.5
比較例 2	D-2	—	—	1.5
比較例 3	D-3	—	—	2.0
比較例 4	D-4	—	—	2.0
比較例 5	D-5	—	—	2.0
比較例 6	D-6	—	—	1.5
比較例 7	D-8	—	—	1.5
比較例 8	D-5	エチル-p-ニトロフェニルカルバメート	0.025 g	1.5
				3.5

・ 特開昭 61-167945に記載の例示化合物

表-1から明らかなに、アミン化合物を添加していない比較例1~7では、経時によるクリア段数差が大きく感度が安定しない。また、本発明のアミン化合物でない化合物を添加した比較例8では、同様に感度が安定しない。これに対し、本発明の実施例1~12では、感度の安定性が高く、かつ強制劣化後も良好に安定性が維持される。

#### 実施例13

実施例1~12、比較例1~8で得られた平版印刷版を用いて印刷テストを行った。但し、露光から現像までの経時時間を1分、1時間の他に、3.5時間、6時間、10時間としたものについても行った。

比較例1~8の組成の感光性組成物を用いた平版印刷版では、露光後6時間および10時間後に現像した場合に印刷物にいわゆる“小点のとび”が生じ印刷物の調子再現性が劣化した。これに対し、実施例1~12の組成では、露光から現像までの経時時間にかかわらず、また強制劣化後でも、小点再現性、調子再現性の良好な印刷物が得られ

た。

#### 実施例14

実施例1~12、比較例1~8および実施例13において、感光液(I)にピクトリアビュアフルーBOHを0.05g加えた感光液を用い、インキ盛りしない以外は同様にして、クリア段数差、強制劣化後のクリア段数差および小点再現性の試験を行った。

結果は、実施例1~12、比較例1~8、実施例13の結果と同様、本発明は露光後の安定性が高く、かつ小点再現性、調子再現性も優れていた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社(他1名)

代理人 弁理士 市之瀬 富夫

